

PCT/JP03/07017

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 1 6 2 3  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 1 6 2 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): 住友金属鉱山株式会社

REC'D. 22 AUG 2003

WIPO

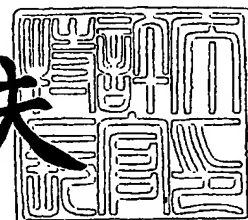
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 02SMM365

【提出日】 平成14年11月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明の名称】 排ガス浄化触媒及び浄化方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 杉山 正史

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分 3-18-5 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 曾田 健吾

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 福島 孝一

【代理人】

【識別番号】 100083910

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 正緒

【電話番号】 03-5440-2736

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-175187

【出願日】 平成14年 6月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718839

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化触媒及び浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を、メタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に還元除去する触媒であって、プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記プロトン型 $\beta$ ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～70であることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】 還元剤としてのメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に、酸素過剰の排ガスをプロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒に接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項4】 前記プロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～70であることを特徴とする、請求項3に記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラー、ディーゼルエンジン発電機、またはディーゼルエンジン自動車からの各種燃焼排ガスや、産業設備からの排ガスに含まれる窒素酸化物の除去に有効な排ガス浄化用触媒、並びにその触媒を使用する排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

工場、発電設備、その他の産業設備や、自動車等から排出される各種の排ガス中には、一酸化窒素や二酸化窒素等の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が含まれている。この $\text{NO}_x$ は人体、特に呼吸器系に悪影響を及ぼすばかりでなく、地球環境保全の上から問題視される酸性雨の原因の1つとなっている。そのため、これら各種の排ガスから、窒素酸化物を効率よく除去する技術の開発が望まれている。

【0003】

このような排煙脱硝法として、自動車（ガソリン車）の排ガス処理に用いられている三元触媒法や、アンモニアを還元剤に用いるアンモニア選択接触還元法が知られている。しかし、上記三元触媒法は、排ガス中に残存する炭化水素や一酸化炭素等の未燃焼分を完全酸化するのに必要な理論量より過剰な酸素を含む排ガスには適用することができない。

#### 【0004】

一方、酸素が過剰に存在する雰囲気下で $\text{NO}_x$ を還元除去する方法としては、 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 触媒を用い、アンモニアを還元剤とするアンモニア選択接触還元法が知られている。しかし、この方法においては、臭気が強く有害なアンモニアを用いるため取り扱いが容易でなく、また未反応のアンモニアの排出を防ぐための特別な装置を必要とするため、設備が大型化することから、小規模な排ガス発生源や移動型発生源への適用には不向きであるうえ、経済性においても好ましいものではなかった。

#### 【0005】

近年、酸素過剰雰囲気の希薄燃焼排ガス中に残存する未燃焼の炭化水素を還元剤として用いることにより、その排ガス中の $\text{NO}_x$ の還元反応を促進させることができるという報告がなされた。この報告以来、 $\text{NO}_x$ の還元反応を促進するための触媒が種々開発され、例えば、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒等が、炭化水素類を還元剤として用いる $\text{NO}_x$ の還元除去反応に有効であるとする数多くの報告がなされている。

#### 【0006】

このような炭化水素類を還元剤として酸素過剰の燃焼排ガス中の窒素酸化物を還元除去する触媒の一例として、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒のほか、0.1～4重量%のCu、Fe、Cr、Zn、Ni、又はVを含有するアルミナ若しくはシリカーアルミナからなる還元触媒が報告されている（特許文献1参照）。

#### 【0007】

また、Pt等をアルミナに担持した触媒を用いると、 $\text{NO}_x$ の還元反応が200～300℃程度の低温領域でも進行することが報告されている（特許文献2～

4 参照)。しかしながら、これらの貴金属担持触媒は、還元剤である炭化水素の燃焼反応が過度に促進されたり、地球温暖化の原因物質の1つとされている $\text{N}_2\text{O}$ が多量に副生したりするため、無害な $\text{N}_2$ への還元反応を選択的に進行させることが困難であるという欠点を有していた。

#### 【0008】

更に、アルミナ等に銀を担持した触媒が、酸素過剰雰囲気下で炭化水素を還元剤として、 $\text{NO}_x$ の還元反応を選択的に進行させることが報告されている（特許文献5参照）。この報告後、銀を含有する触媒を用いた類似の $\text{NO}_x$ の還元除去方法が数多く開発され、報告されている（特許文献6参照）。

#### 【0009】

しかし、上記した脱硝触媒を用いた排ガスの浄化方法は、いずれも、硫黄酸化物を含む酸素過剰の排ガス中では $\text{NO}_x$ の除去性能が著しく低下し、実用的な耐久性が不十分であるという問題があった。また、排ガスの温度が $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温である場合には、 $\text{NO}_x$ の除去性能が低いという問題もあった。

#### 【0010】

また、水素化したゼオライト触媒や、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等をゼオライトに担持した触媒を用いて、有機化合物の共存下に $\text{NO}_x$ を還元除去する方法が報告され、そのゼオライトとしてY型ゼオライト、L型ゼオライト、オフレイト・エリオナイト混晶型ゼオライト、フェリエライト型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライトが示されている（特許文献7参照）。更に、プロトン型ゼオライトを用いてメタノールの存在下に $\text{NO}_x$ を還元除去する方法も報告され、そのゼオライトとしてY型ゼオライト、ZSM-5型ゼオライト、モルデナイトが示されている（特許文献8参照）。

#### 【0011】

しかしながら、上記した特定のゼオライト触媒を用いた $\text{NO}_x$ の還元除去方法は、いずれも実用的に十分な $\text{NO}_x$ の除去性能が得られず、未だ実用化に至っていない現状である。

#### 【0012】

**【特許文献1】**

特開平4-284848号公報

**【特許文献2】**

特開平4-267946号公報

**【特許文献3】**

特開平5-68855号公報

**【特許文献4】**

特開平5-103949号公報

**【特許文献5】**

特開平4-281844号公報

**【特許文献6】**

特開平4-354536号公報

**【特許文献7】**

特許第2139645号

**【特許文献8】**

特許第2506598号

**【0013】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような従来の事情に鑑み、硫黄酸化物を含む排ガスにおいても優れた $\text{NO}_x$ の除去性能と耐久性を有し、排ガス温度が $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温でも脱硝性能が高く、実用性に優れた排ガス浄化触媒、及びそれを用いた排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

**【0014】****【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明は、酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を、メタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に還元除去する触媒であって、プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなることを特徴とする排ガス浄化触媒を提供するものである。

**【0015】**

また、本発明が提供する排ガス浄化方法は、還元剤としてのメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に、酸素過剰の排ガスをプロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒に接触させ、排ガス中の窒素酸化物を還元除去することを特徴とする。

#### 【0016】

上記本発明の排ガス浄化触媒及び排ガス浄化方法においては、前記プロトン型 $\beta$ ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が、20～70であることが好ましい。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、酸素過剰な排ガス中の窒素酸化物 $\text{NO}_x$ を脱硝する際に、触媒としてプロトン型 $\beta$ ゼオライトを用いる。ゼオライトには、 $\beta$ 型のほかに、Y型、L型、ZSM-5 (FMI) 型、モルデナイト型等多くの種類があるが、その内でも特に $\beta$ ゼオライトを水素化したプロトン型 $\beta$ ゼオライトが硫黄酸化物を含む排ガスの浄化に極めて有効であることが分った。即ち、プロトン型 $\beta$ ゼオライトを用いることで、硫黄酸化物を含む排ガス中の窒素酸化物をメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に還元除去することができる。

#### 【0018】

$\beta$ ゼオライトをプロトン型にするには、例えば、硝酸アンモニウム水溶液等で処理してアンモニウム型とし、その後焼成してアンモニアを揮散させることによってプロトン型にすることができる。尚、プロトン型 $\beta$ ゼオライトは成形加工が可能であり、用途に応じて種々の形状の触媒とすることができる。

#### 【0019】

プロトン型 $\beta$ ゼオライトのシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) / アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 比は、 $\text{NO}_x$ を除去する脱硝性能の点から、モル比で20～70の範囲が好ましい。このモル比が40を超えて大きくなるほど脱硝性能が低下しやすくなり、また熱や水蒸気に対する安定性等を考慮すると、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は20～40の範囲が更に好ましい。

#### 【0020】

上記プロトン型 $\beta$ ゼオライトからなる触媒は、従来から知られている成形方法



によって、球状、ハニカム状、ペレット状等の種々の形状に成形することができる。これらの形状及び大きさ等は、触媒の使用条件に応じて任意に選択すればよい。また、排ガスの流れ方向に対して多数の貫通孔を有する耐火性一体構造の支持基体の表面に、プロトン型 $\beta$ ゼオライトをウォッシュコート法等により被覆して触媒とすることもできる。

#### 【0021】

窒素酸化物を含む酸素過剰な排ガスの浄化方法としては、上記した本発明のプロトン型 $\beta$ ゼオライト触媒に、排ガスをメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下で接触させれば良い。還元剤として排ガス中に共存させるメタノール及び／又はジメチルエーテルの量は、操業上求められる脱硝率及びランニングコスト等に応じて適宜選択すればよいが、通常は排ガス中の窒素酸化物に対するモル比（炭素（C）換算）として0.5～5程度が好ましい。

#### 【0022】

本発明の処理対象となる窒素酸化物を含む排ガスとしては、ボイラー等の各種燃焼設備、ディーゼルエンジン自動車や定置式のディーゼル機関等の内燃機関、硝酸製造設備等の産業設備からの排ガスを挙げることができる。これらの排ガスは、一般に、CO、HC（炭化水素）及び $H_2$ といった還元性成分と、 $NO_x$ 及び $O_2$ といった酸化性成分とを含有するが、両者相互の完全な酸化還元反応に必要な化学量論量よりも過剰量の酸素を含有している。このような酸素過剰の排ガスがメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に本発明の触媒と接触することにより、排ガス中の $NO_x$ が $N_2$ と $H_2O$ に還元分解される。

#### 【0023】

本発明の触媒を用いた排ガス浄化方法におけるガス空間速度（SV）は、特に限定されるものではないが、1,000～100,000/hとすることが好ましい。また、排ガスの温度が300～400℃程度の比較的低温であっても、より高温の場合とほぼ同等の優れた脱硝性能が得られる。更に、硫黄酸化物を含む排ガスであっても優れた脱硝性能を有し、その耐久性にも優れている。

#### 【0024】

尚、本発明方法で排ガスを処理した場合、反応条件によっては、未燃焼のメタ

ノールやジメチルエーテル、不完全燃焼生成物が排ガス中に排出される場合がある。このような場合には、上記本発明の脱硝触媒通過後の排ガスを酸化触媒、例えばPt、Pd系の貴金属担持触媒に接触させて、メタノールやジメチルエーテル、未燃焼成分を除去することができる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比27)を、450℃で5時間焼成してプロトン型βゼオライトを得た。これを加圧成型した後、粉碎して粒度を350～500μmに整粒し、本発明の触媒1とした。また、市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比37)を用いた以外は上記と同様にしてプロトン型βゼオライトを得て、これを本発明の触媒2とした。

#### 【0026】

比較例として、下記する触媒C1～C4を調整した。即ち、触媒C1は、市販のNH<sub>4</sub>型βゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比75)を、450℃で5時間焼成して得たプロトン型βゼオライトである。触媒C2は、市販のNH<sub>4</sub>型モルデナイト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比20)を、450℃で5時間焼成して得たプロトン型モルデナイトである。また、触媒C3は、市販のNH<sub>4</sub>型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比27)を、450℃で5時間焼成して得たプロトン型ZSM-5である。

#### 【0027】

比較例の触媒C4としては、100gのイオン交換水に酢酸コバルト四水和物1.3gを溶解し、この溶液に上記触媒1と同様にして得たプロトン型βゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比27)10gを分散させ、温度を60℃に維持して12時間攪拌した。その後、濾過及び水洗を行い、110℃で乾燥した後、空気中にて500℃で3時間焼成して、Co担持βゼオライトからなる触媒C4を得た。尚、この触媒C4中のCo量は、金属換算で触媒全体の2.7重量%であった。

#### 【0028】

上記した本発明の触媒1～2及び比較例の触媒C1～C4を、それぞれ内径1

5 mmのステンレス製反応管に充填して触媒体を形成し、これを常圧固定床流通反応装置に装着した。この反応管内に、モデル排ガスとして、NO: 1,000 ppm、O<sub>2</sub>: 10%、メタノール: 1,500 ppm、H<sub>2</sub>O: 10%、SO<sub>2</sub>: 100 ppm、残部: N<sub>2</sub>からなる混合ガスを、空間速度30,000/hの条件で供給して、各触媒の脱硝性能を評価した。その際、ガス温度を300℃、350℃、400℃にそれぞれ変化させた。

#### 【0029】

また、モデル排ガスの組成を変えて、同様に各触媒の脱硝性能を評価した。即ち、上記モデル排ガス中に還元剤として添加したメタノール: 1,500 ppmをジメチルエーテル: 750 ppmに変え、触媒1、触媒C2及び触媒C3を用いて脱硝性能を評価した。更に、還元剤をプロピレン: 500 ppm及び1,000 ppmに変え、触媒1を用いて脱硝性能を評価した。

#### 【0030】

尚、反応管出口のガス組成の分析については、NO<sub>x</sub>濃度は化学発光式NO<sub>x</sub>計で測定し、N<sub>2</sub>O濃度はPorapak Qカラムを装着したガスクロマトグラフ・熱伝導度検出器を用いて測定した。いずれの触媒の場合も、反応管の出口ガス中にN<sub>2</sub>Oは殆ど認められなかった。触媒のNO<sub>x</sub>除去性能としての脱硝率は、下記の数式1に従って算出した。

#### 【0031】

##### 【数1】

$$\text{脱硝率 (\%)} = \frac{\text{反応管入口NO}_x\text{濃度} - \text{反応管出口NO}_x\text{濃度}}{\text{反応管入口NO}_x\text{濃度}} \times 100$$

#### 【0032】

上記触媒1～2及び触媒C1～C4の脱硝率を、下記表1に示した。この結果から明らかなように、本発明の触媒1～2は、硫黄酸化物が多量に存在する酸素過剰な排ガスにおいて、排ガスが300～400℃の比較的低温であっても、比較例の触媒C1～C4に比べて、著しくNO<sub>x</sub>の除去性能に優れていることが分る。更に、本発明の触媒1～2は、還元剤としてメタノール及び／又はジメチル

エーテルを用いることによって、優れた脱硝性能が発現することが分る。尚、プロトン型 $\beta$ ゼオライトであっても、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が75の触媒C1は、脱硝率が極めて小さいことが分る。

【0033】

【表1】

試料	触媒	還元剤	脱硝率 (%)		
			300°C	350°C	400°C
1	触媒1	メタノール	64	88	95
2	触媒2	メタノール	59	81	90
3	触媒1	ジメチルエーテル	64	84	93
4*	触媒C1	メタノール	18	27	35
5*	触媒C2	メタノール	22	46	56
6*	触媒C3	メタノール	17	32	51
7*	触媒C4	メタノール	42	66	67
8*	触媒C2	ジメチルエーテル	24	44	58
9*	触媒C3	ジメチルエーテル	15	35	52
10*	触媒1	7°ピロソ (500ppm)	27	40	61
11*	触媒1	7°ピロソ (1000ppm)	29	45	67

(注) 表中の \* を付した試料は比較例である。

【0034】

次に、触媒の耐久性評価として、上記した本発明の触媒1と比較例の触媒C2～C4を用い、以下のごとく評価した。即ち、上記と同様に構成した各反応管内に、モデル排ガスとして、 $\text{NO}$ : 1,000ppm、 $\text{O}_2$ : 10%、メタノール: 1,500ppm又はジメチルエーテル: 750ppm、 $\text{H}_2\text{O}$ : 10%、 $\text{SO}_2$ : 1,000ppm、残部:  $\text{N}_2$  からなる混合ガスを、ガス温度350°C、空間速度30,000/hの条件で20時間供給した。

【0035】

上記の耐久試験の後、各反応管内に、 $\text{SO}_2$ 濃度を100ppmとした以外は上記組成と同じモデル排ガスを、同じくガス温度350°C及び空間速度30,000/hの条件で供給し、上記と同様にして脱硝率を求めた。得られた結果を、下記表2に示した。

【0036】

【表 2】

試料	触媒	還元剤	脱硝率 (%)	
			耐久試験前	耐久試験後
12	触媒 1	メタノール	88	83
13	触媒 1	ジメチルエーテル	84	80
14*	触媒 C 2	メタノール	46	41
15*	触媒 C 3	メタノール	32	30
16*	触媒 C 4	メタノール	66	54
17*	触媒 C 3	ジメチルエーテル	35	32

(注) 表中の \* を付した試料は比較例である。

## 【0037】

この結果から分るように、高濃度の  $\text{SO}_2$  を含む排ガスによる 20 時間の耐久試験後においても、本発明のプロトン型  $\beta$  ゼオライトからなる触媒は高い活性を維持しており、耐久性に優れている。尚、比較例の触媒では、脱硝性能が低いプロトン型モルデナイトの触媒 C 2 及びプロトン型 ZSM-5 の触媒 C 3 は良好な耐久性を示すが、比較的脱硝性能に優れた Co 担持  $\beta$  ゼオライトからなる触媒 C 4 は耐久性に劣っていることが分る。

## 【0038】

## 【発明の効果】

本発明によれば、優れた  $\text{NO}_x$  の除去性能と耐久性を兼ね備えた排ガス浄化触媒を提供することができ、この触媒を用いて酸素過剰の排ガスから  $\text{NO}_x$  を効率よく除去することができる。しかも、本発明の排ガス浄化触媒は、多量の硫黄酸化物を含む排ガスにおいても高い脱硝率を示し、また排ガス温度が  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しないため、極めて実用性に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄酸化物を含む排ガスにおいても優れた $\text{NO}_x$ 除去性能と耐久性を有し、排ガス温度が $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温でも脱硝性能が低下しない、実用性に優れた排ガス浄化触媒、及びそれを用いた排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】 触媒としてプロトン型 $\beta$ ゼオライトを用い、酸素過剰の排ガスを還元剤としてのメタノール及び／又はジメチルエーテルの存在下に接触させて、排ガス中の窒素酸化物 $\text{NO}_x$ を還元除去する。排ガス浄化触媒であるプロトン型 $\beta$ ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $20 \sim 70$ であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2002-341623

出願人履歴情報

識別番号

[000183303]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋5丁目11番3号

氏 名

住友金属鉱山株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**